

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月23日  
Date of Application:

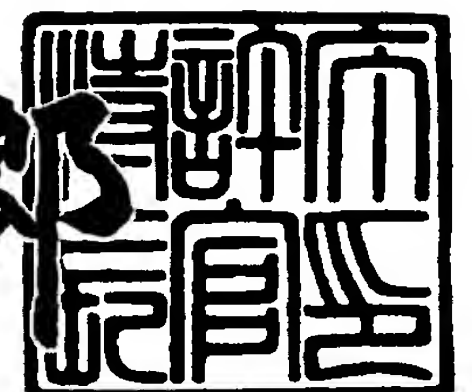
出願番号 特願2002-214095  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-214095]

出願人 株式会社クラレ  
Applicant(s):

2003年 7月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 K01789AP00

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/28  
C08F 16/38  
C04F 35/632

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 楠藤 健

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 熊木 洋介

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 藤原 直樹

【特許出願人】

    【識別番号】 000001085

    【氏名又は名称】 株式会社クラレ

    【代表者】 和久井 康明

    【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008198

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビニルアセタール系重合体およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が 3 0 ～ 1 0 0 0、けん化度が 8 0 . 0 ～ 9 9 . 9 9 モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が 4 5 ～ 8 0 モル%のビニルアセタール系重合体。

【請求項 2】 ビニルアルコール系重合体におけるイオン基の平均含有量が全単量体単位に対して 0 . 1 5 モル%以上であることを特徴とする請求項 1 記載のビニルアセタール系重合体。

【請求項 3】 イオン基がカルボン酸およびスルホン酸またはこれらの塩から選ばれる少なくとも 1 種の基である請求項 1 または 2 記載のビニルアセタール系重合体。

【請求項 4】 ビニルアセタール系重合体が、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が 3 0 ～ 1 0 0 0、けん化度が 8 0 . 0 ～ 9 9 . 9 9 モル%のビニルアルコール系重合体をブチラール化して得られる、ブチラール化度が 6 0 ～ 8 0 モル%のビニルブチラール系重合体である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のビニルアセタール系重合体。

【請求項 5】 請求項 1 に記載のビニルアセタール系重合体 (A)、および重合度が 1 0 0 ～ 4 0 0 0、けん化度が 8 0 . 0 ～ 9 9 . 9 9 モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が 4 5 ～ 8 0 モル%のアセタール化度を有するビニルアセタール系重合体 (B) を、 $5 / 9 5 \leq (A) / (B) \leq 1 0 0 / 0$  の重量比で含有するビニルアセタール系重合体組成物。

【請求項 6】 請求項 1 に記載のビニルアセタール系重合体からなるセラミック成形用バインダー。

【請求項 7】 請求項 5 に記載のビニルアセタール系重合体組成物からなるセラミック成形用バインダー。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明が属する技術分野】

本発明は、ビニルアセタール系重合体に関する。さらに詳しくは、本発明は、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有するビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られるビニルアセタール系重合体およびその用途に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ビニルアセタール系重合体は、ビニルアルコール系重合体をアルデヒド化合物を用い、酸性条件下でアセタール化することにより得られることが古くから知られている。ビニルアルコール系重合体は、通常、ビニルアルコール単位およびビニルエステル単位を有することから、該ビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより得られるビニルアセタール系重合体は、これら2種類の単量体単位に加え、ビニルアセタール単位を含む少なくとも3種類の単量体単位から構成される。近年、多種類のビニルアルコール系重合体が提案されるようになっていことから、これらと種々のアルデヒドを組合わせることにより、多くの種類のビニルアセタール系重合体が知られるようになってきている。

その中でも、ビニルアルコール系重合体とホルムアルデヒドとから製造されるビニルホルマール系重合体、ビニルアルコール系重合体とアセトアルデヒドとから製造されるビニルアセタール系重合体、およびビニルアルコール系重合体とブチルアルデヒドとから製造されるビニルブチラール系重合体は、商業的に重要な位置を占めている。

## 【0003】

特に、ビニルブチラール系重合体は、自動車や建築物の窓ガラスの中間膜として用いられているだけでなく、セラミック成形用バインダー、感光性材料、インキ用分散剤などの種々の工業用分野において広く用いられている。これらの中でも、ビニルブチラール系重合体はセラミック成形用バインダーとして、例えば、セラミック積層コンデンサーやセラミック電子回路基板を製造する過程において成形用バインダーとして使用されており、中でも、セラミックグリーンシートを

作成する時のバインダーとして広く賞用されている。

#### 【 0 0 0 4 】

特に近年、携帯電話、ノート型パソコンなどの精密電気機器などについて小型化・軽量化することが望まれるようになっており、これらに用いられる電気・電子部品についても小型化・高性能化が求められている。

例えば、セラミック積層コンデンサーでは、小型で大容量のコンデンサーが望まれており、電極部分またはセラミック部分の厚みをより薄くしたり、大容量化を図る試みがなされており、技術的にはセラミックグリーンシートの薄膜化が重要な課題となっている。このような薄膜化を行うには、粒径が小さいセラミック粉体を原料として用いる必要があるが、セラミック粉体の粒径を小粒子化すると、セラミック粉体の表面積が増大して凝集しやすくなるため、セラミックグリーンシートの表面に凹凸が生じやすくなる、均質なセラミックグリーンシートを得るのが困難になる、シートが薄膜化されることにより強度が低下する、などの問題が生じる。これらの問題点は、従来知られているビニルアセタール系重合体によっては満足に解決できないのが現状である。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、セラミックグリーンシートの薄膜化に対応して、粒径が小さいセラミック粉体を原料に用いた場合でも、均質でシート強度の大きいセラミックグリーンシートの製造を可能にするセラミック成形用バインダーに適したビニルアセタール系重合体を提供することにある。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のビニルアルコール系重合体を原料にしたビニルアセタール系重合体をセラミック成形用バインダーとして用いると、粒径が小さいセラミック粉体を原料に用いてセラミックグリーンシートを製造した場合でも、均質でシート強度の大きいセラミックグリーンシートが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重

合度が30～1000、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体である。

#### 【0007】

また、本発明は、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が30～1000、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体（A）、および重合度が100～4000、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のアセタール化度を有するビニルアセタール系重合体（B）を、 $5/95 \leq (A)/(B) \leq 100/0$ の重量比で含有するビニルアセタール系重合体組成物である。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のビニルアセタール系重合体は、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が30～700、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより製造される。

#### 【0009】

本発明においてビニルアセタール系重合体の製造に用いられるビニルアルコール系重合体（以下「PVA」と略記する）の重合度は30～1000であり、50～850が好ましく、100～700がより好ましい。PVAの重合度が30未満の場合には、PVAを工業的に製造するのが困難になり、重合度が1000を超えると、セラミックグリーンシートを製造したときにその均質性が悪化する場合がある。

#### 【0010】

本発明のビニルアセタール系重合体の原料であるPVAの重合度とは、粘度平均重合度を意味し、JIS-K6726に準じて測定される。すなわち、PVAをけん化度99.5モル%以上に再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により求めることができる。

$$P = ([\eta] \times 1000 / 8.29) (1 / 0.62)$$

## 【0011】

本発明においてビニルアセタール系重合体の原料に用いられるPVAのけん化度は80.0～99.99モル%であり、85～99.5モル%が好ましく、90～99モル%がさらに好ましく、92～98.5モル%が特に好ましい。けん化度が80モル%未満の場合には、セラミックグリーンシートの均質性が悪化する場合がある。けん化度が99.99モル%を超える場合には、PVAを製造するのが困難になる。

## 【0012】

本発明においてビニルアセタール系重合体の原料に用いられるPVAは、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有していることが必要である。このようなイオン基としては、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、リン酸またはその塩などのアニオン性イオン基、および1級～3級アミンのアンモニウム塩、4級アンモニウム塩などのカチオン性イオン基などが挙げられる。これらの中でも、カルボン酸もしくはスルホン酸、またはこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩が好ましい。

## 【0013】

ビニルアセタール系重合体の原料に用いられるPVAにおいて、PVA末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の平均含有量は、全単量体単位に対して0.15モル%以上であることが好ましく、0.2モル%以上がさらに好ましい。イオン基の含有量が0.15モル%に満たないと、セラミックグリーンシートの均質性が悪化する場合がある。一方、末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の平均含有量について厳密な意味での上限は存在しないが、含有量が多すぎるとPVAの製造が困難になるので、その量は6モル%を超えないのがよく、5モル%以下がより好ましく、4モル%以下がとくに好ましい。

## 【0014】

PVAの末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の含有量は、プロトンNMRのピークから求めることができる。すなわち、PVAをけん化度99.95モル%以上に再けん化し、十分にメタノール洗浄を行った後、90℃で減圧



下に2日間乾燥を行って分析用のPVAを作成し、溶媒としてDMSO-d<sub>6</sub>を用いてプロトンNMRの測定を行い、硫黄原子に結合するメチレンに由来するピーク（2.6～2.8 ppm）からイオン基の含有量を算出する。

【0015】

本発明において用いられるPVAについてその末端の構造を示すならば、下記式のとおりである。



（上記式において、nは1～10の整数であり、Aは-COOXまたは-SO<sub>3</sub>Xであり、ここでXは水素原子、アルカリ金属またはNH<sub>4</sub>である）

【0016】

本発明において、PVAの末端にスルフィド結合を介してイオン基を導入する方法として、ビニルエステル系単量体のラジカル重合を、イオン基を有するメルカプタンの共存下に行う連鎖移動重合法を採用することができる。この方法に基づく変性PVAの製造については、特開昭57-28121号公報、特開昭57-105410号公報、特開平1-26602号公報などに詳述されている。

【0017】

ビニルエステル系単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびバーサティック酸ビニル等が挙げられ、これらの中でもPVAを得る点からは酢酸ビニルが好ましい。

【0018】

イオン基を有するメルカプタンとしては、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、4-メルカプトブタン酸、5-メルカプトペンタン酸、6-メルカプトヘキサン酸、8-メルカプトオクタン酸などのメルカプトカルボン酸；メルカプトメタンスルホン酸、2-メルカプトエタンスルホン酸、3-メルカプトプロパンスルホン酸、4-メルカプトブタンスルホン酸、5-メルカプトペンタンスルホン酸、6-メルカプトヘキサンスルホン酸、8-メルカプトオクタンスルホン酸などのメルカプトスルホン酸；メルカプトメタンホスホン酸、2-メルカプトエタンホスホン酸、3-メルカプトプロパンホスホン酸、4-メルカプトブ



タンホスホン酸、5-メルカプトペンタンホスホン酸、6-メルカプトヘキサンホスホン酸、8-メルカプトオクタンホスホン酸などのメルカプトホスホン酸；メルカプトメタンモノリン酸エステル、2-メルカプトエタンモノリン酸エステル、3-メルカプトプロパンモノリン酸エステル、4-メルカプトブタンモノリン酸エステル、5-メルカプトペンタンモノリン酸エステル、6-メルカプトヘキサンモノリン酸エステル、8-メルカプトオクタンモノリン酸エステルなどのメルカプトアルカンモノリン酸エステル；メルカプトメタントリメチルアンモニウムクロライド、2-メルカプトエタントリメチルアンモニウムクロライド、3-メルカプトプロパントリメチルアンモニウムクロライド、4-メルカプトブタントリメチルアンモニウムクロライド、5-メルカプトペンタントリメチルアンモニウムクロライド、6-メルカプトヘキサントリメチルアンモニウムクロライド、8-メルカプトオクタントリメチルアンモニウムクロライドなどのメルカプトアルキル基含有4級アンモニウム塩などが挙げられ、これらの中でもメルカプトカルボン酸およびメルカプトスルホン酸が好ましい。

#### 【0019】

本発明の効果を損なわない範囲であれば、PVAにはビニルアルコール単位およびビニルエステル単位以外の単量体単位が含有されていてもよい。このような単位としては、エチレン、プロピレン、イソブテンなどの $\alpha$ -オレフィン類；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などに由来するカルボキシル基を有する単量体；アクリル酸またはその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸またはその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピルなどのメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミドなどのアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミドなどのメタクリルアミド誘導体；N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニルアミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビ

ニルエーテルなどのビニルエーテル類；エチレングリコールビニルエーテル、1, 3-プロパンジオールビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールビニルエーテルなどのヒドロキシ基含有ビニルエーテル類；アリルアセテート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテルなどのアリルエーテル類；オキシアルキレン基を有する単量体；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン類、酢酸イソプロペニル、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オールなどのヒドロキシ基含有 $\alpha$ -オレフィン類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などに由来するスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミンなどに由来するカチオン基を有する単量体などの各種単量体に由来する単量体単位が挙げられる。これらの単量体の単位含有量は、通常20モル%以下、好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは5モル%以下である。

#### 【0020】

本発明において用いられる、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有するPVAは、前述のイオン基を有するメルカプタンを用いた上に、さらに2-メルカプトエタノール、n-ドデシルメルカプタンなどのチオール化合物を用いて酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を重合させ、得られるビニルエステル系重合体をけん化することによっても製造することができる。

#### 【0021】

イオン基を有するメルカプタンの共存下にビニルエステル系単量体をラジカル重合させる方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法な

どの公知の方法が採用される。その中でも、無溶媒で重合を行う塊状重合法またはアルコールなどの溶媒中で重合を行う溶液重合法が通常採用される。PVAの末端にイオン基を有するメルカプタンを効率よく導入するには、ビニルエステル系単量体の反応率に応じて該メルカプタンを添加することが望ましい。その具体的な方法として、重合系内においてビニルエステル系単量体と該メルカプタンのモル濃度が一定になるように調整する方法が挙げられる。溶液重合法を採用して重合を行う際に溶媒として使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。重合に使用される開始剤としては、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-バレロニトリル)などのアゾ系開始剤、および過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシカーボネートなどの過酸化物系開始剤が挙げられる。重合温度については特に制限はないが、0℃～150℃の範囲が適当である。

#### 【0022】

前述した方法にしたがって、イオン基を有するメルカプタンの共存下にビニルエステル系単量体をラジカル重合させることにより得られたビニルエステル系重合体は、アルコールまたはジメチルスルホキシド溶液中でけん化され、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有するPVAが得られる。

#### 【0023】

ビニルエステル系重合体をけん化するに際し、触媒として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ性物質が用いられる。アルカリ性物質はビニルエステル単位に対するモル比で0.004～0.5で用いられるのが好ましく、0.005～0.05が特に好ましい。アルカリ性物質はけん化反応の初期に一括して添加してもよいし、あるいはけん化反応の途中で追加添加してもよい。

けん化反応に用いられる溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましく、メタノールを用いるにあたり含水率を0.001～1重量%に調整するのが好ましく、0.003～0.9重量%がより好ましく、0.005～0.8重量%が特に好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

ビニルエステル系重合体をけん化する際に、ビニルエステル系重合体の濃度を 1 0 ～ 7 0 % にするのが好ましく、2 0 ～ 6 5 % がより好ましい。けん化反応の温度は、5 ～ 8 0 ℃ が好ましく、2 0 ～ 7 0 ℃ がより好ましい。けん化反応の時間は、5 分間～ 1 0 時間が好ましく、1 0 分間～ 5 時間がより好ましい。ビニルエステル系重合体のけん化を行う方法としては、バッチ法や連続法など公知の方法が適用可能である

## 【 0 0 2 5 】

ビニルエステル系重合体をけん化することにより得られた末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する P V A は、次いで洗浄に付される。

使用可能な洗浄液としては、メタノール、アセトン、酢酸メチル、ヘキサン、水などが挙げられ、これらの中でもメタノール、酢酸メチル、水を単独でまたは混合液として用いるのが好ましい。

洗浄液は、P V A 1 0 0 重量部に対して通常 2 ～ 1 0 0 0 0 重量部の量で用いられるのが好ましく、3 ～ 3 0 0 0 重量部がより好ましい。洗浄時の温度は、5 ～ 8 0 ℃ が好ましく、2 0 ～ 7 0 ℃ がより好ましい。洗浄の時間は、2 0 分間～ 1 0 時間が好ましく、1 時間～ 6 時間がより好ましい。P V A を洗浄する方法としてはバッチ法や向流洗浄法など公知の方法が適用可能である。

## 【 0 0 2 6 】

上記の方法により製造された末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する P V A は、公知の方法にしたがって、酸性条件下含水溶媒中でアセタール化され、ビニルアセタール系重合体を得られる。本発明において用いられるビニルアセタール系重合体はアセタール化度が 4 5 ～ 8 0 モル % であり、5 0 ～ 8 0 モル % が好ましく、6 0 ～ 8 0 モル % が特に好ましい。ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が 4 5 モル % に満たない場合には、アセタール化反応により得られる粉末状の反応生成物の回収が困難になったり、セラミックグリーンシートの均質性が悪化する場合がある。ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が 8 0 モル % を超えると、ビニルアセタール系重合体の製造が困難になる場合がある。

。

## 【0027】

末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有するPVAをアセタール化する方法としては、例えば、a) 該PVAを水に加熱溶解して5～30%濃度の水溶液を調製し、これを5～50℃まで冷却した後、所定量のアルデヒドを加えて-10～30℃まで冷却し、酸を添加することにより水溶液のpHを1以下にしてアセタール化反応を開始する方法、b) 該PVAを水に加熱溶解して5～30%濃度の水溶液を調製し、これを5～50℃まで冷却し、酸を添加することにより水溶液のpHを1以下にした後-10～30℃まで冷却し、所定量のアルデヒドを加えてアセタール化反応を開始する方法などが挙げられる。

アセタール化反応に要する時間は通常1～10時間程度であり、反応は攪拌下に行うことが好ましい。また、上述した方法でアセタール反応を行った場合に、ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が上昇しない場合には、50～80℃程度の高い温度で反応を継続してもよい。

アセタール化反応後に得られる粉末状の反応生成物を濾過し、アルカリ水溶液で中和した後、水洗、乾燥することにより、目的とするビニルアセタール系重合体を得られる。

## 【0028】

アセタール化反応に用いられるアルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。好ましいアルデヒド化合物の例は炭素数4以下のアルキルアルデヒド、およびベンズアルデヒドであり、特にブチルアルデヒドが好ましい。

## 【0029】

アセタール化反応の際に使用される酸としては、通常、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸やp-トルエンスルホン酸などの有機酸が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。また、アセタール化反応後に得られる粉末状の反応生成物を中和するのに用いられるアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物のほか、アンモ

ニア、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン系化合物が挙げられる。

### 【0030】

PVA中に含まれる末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の含有量は、該PVAをアセタール化することによって変化しない。すなわち、本発明のポリビニルアセタール系重合体には、その原料として用いられるPVAと同じ量の末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基が含まれる。

なお、本発明のポリビニルアセタール系重合体の末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の含有量は、プロトンNMRのピークから求めることができる。すなわち、分析用に調製したポリビニルアセタール系重合体について、溶媒としてDMSO-d<sub>6</sub>またはメタノール-d<sub>4</sub>を用いてプロトンNMRの測定を行い、硫黄原子に結合するメチレンに由来するピーク(2.6~2.8ppm)からイオン基の含有量を算出する。

### 【0031】

本発明のビニルアセタール系重合体組成物は、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が30~1000、けん化度が80.0~99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45~80モル%のビニルアセタール系重合体(A)、および重合度が100~4000、けん化度が80.0~99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45~80モル%のアセタール化度を有するビニルアセタール系重合体(B)を、 $5/95 \leq (A)/(B) \leq 100/0$ の重量比で含有する。ビニルアセタール系重合体(A)と併用されるビニルアセタール系重合体(B)について、その重合度が100未満の場合には、PVAを工業的に製造するのが困難になり、重合度が4000を超えると、セラミックグリーンシートの均質性が悪化する場合がある。また、ビニルアセタール系重合体(B)のけん化度が80モル%未満の場合には、セラミックグリーンシートの均質性が悪化する場合があり、けん化度が99.99モル%を超える場合には、PVAを製造するのが困難になる。

本発明のビニルアセタール系重合体組成物において、(A)および(B)は $5/95 \leq (A)/(B) \leq 100/0$ の重量比で用いられる必要があり、(A)



／（B）の重量比の下限は 1 0 ／ 9 0 がより好ましく、2 0 ／ 8 0 がさらに好ましい。（A）／（B）が 5 ／ 9 5 未満の場合には、（A）を使用することによる効果が発現しないことがあり、またセラミックグリーンシートの均質性が悪化する場合がある。

#### 【 0 0 3 2 】

本発明のビニルアセタール系重合体組成物を製造する方法としては、（A）および（B）をそれぞれ別途に製造しておいて、両者を混合するという方法によってもよいし、あるいは末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が 3 0 ～ 1 0 0 0、けん化度が 8 0 . 0 ～ 9 9 . 9 9 モル％のビニルアルコール系重合体と、重合度が 1 0 0 ～ 4 0 0 0、けん化度が 8 0 . 0 ～ 9 9 . 9 9 モル％のビニルアルコール系重合体とを混合した水溶液を調製し、これを前述したアセタール化反応に付することによって、（A）と（B）が混合された状態のビニルアセタール系重合体を得るという方法によってもよい。

（A）および（B）の 2 種類のビニルアセタール系重合体を併用する場合に、ビニルアセタール系重合体（A）の原料に用いられる P V A に含まれるスルフィド結合を介して導入されているイオン基の平均含有量は、ビニルアセタール系重合体（A）の原料に用いられる P V A とビニルアセタール系重合体（B）の原料に用いられる P V A の合計の全単量体単位に対して 0 . 1 5 モル％以上であることが好ましい。

#### 【 0 0 3 3 】

本発明のビニルアセタール系重合体またはビニルアセタール系重合体組成物をセラミック粉体のバインダーとして用い、セラミック粉体を成形する方法として、シート成形法、プレス成形法、押し出し成形法、射出成形法などが挙げられる。

#### 【 0 0 3 4 】

本発明のビニルアセタール系重合体またはビニルアセタール系重合体組成物をセラミック粉体のバインダーとして用い、セラミック粉体を成形する際には通常有機溶剤が用いられ、また、その際に可塑剤を併用してもよい。有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタ



ノール等のアルコール類；メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のセルソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系炭化水素類などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

### 【0035】

また、可塑剤の例としては、トリエチレングリコール—2—エチルヘキサノエート、テトラエチレングリコール—2—エチルヘキサノエート、トリエチレングリコール— $n$ —ヘプタノエート、テトラエチレングリコール— $n$ —ヘプタノエート等のトリまたはテトラエチレングリコールのカルボン酸ジエステル類；ジオクチルアジペート、ジブチルアジペート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のジカルボン酸のジエステル類などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

### 【0036】

適用できるセラミック粉末としては、セラミックの製造に使用される金属または非金属の酸化物もしくは非酸化物の粉末が挙げられる。また、これらの粉末の組成は単一組成、化合物の状態のものを単独または混合して使用しても差し支えない。なお、金属の酸化物または非酸化物の構成元素はカチオンまたはアニオンともに単元素でも複数の元素から成り立っていてもよく、さらに酸化物または非酸化物の特性を改良するために加えられる添加物を含んでいてもよい。具体的には、Li、K、Mg、B、Al、Si、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Ga、In、Y、ランタノイド、アクチノイド、Ti、Zr、Hf、Bi、V、Nb、Ta、W、Mn、Fe、Co、Ni等の酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、硫化物等が挙げられる。また、通常複酸化物と称される複数の金属元素を含む酸化物粉末の具体的なものを結晶構造から分類すると、ペロブスカイト型構造をとるものとして $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 等が、スピネル型構造をとるものとして $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 等が、イルメナイト型構造をとるものとしては $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{MnTiO}_3$ 、 $\text{FeTiO}_3$ 等が、ガーネット型構造をとるものとしては $\text{GdGa}_5\text{O}_{12}$

1 2、 $Y_6Fe_5O_{12}$ 等が挙げられる。

【0 0 3 7】

本発明のビニルアセタール系重合体またはビニルアセタール系重合体組成物をセラミック粉体のバインダーとして用い、セラミック粉体を成形するのに好適な方法は、有機溶剤、セラミック粉体、およびビニルアセタール系重合体またはビニルアセタール系重合体組成物を主成分とするスラリーをブレードコーターなどを用いてキャリアーフィルム上に塗布し、乾燥した後、キャリアーフィルムから離型することでセラミックグリーンシートを得る、いわゆるシート成形法である。このシート成形法において、キャリアーフィルム上に塗布されるスラリーには、有機溶剤、セラミック粉体、およびビニルアセタール系重合体のほかに、必要に応じて、解膠剤、可塑剤、滑剤などが添加されていてもよい。

【0 0 3 8】

上記シート成形法を採用するにあたり、ビニルアセタール系重合体の使用量は、得られるセラミックグリーンシートの使用目的に応じて異なるためこれを一概に規定することはできないが、通常セラミック粉体 1 0 0 重量部に対して 3 ~ 2 0 重量部、好ましくは 5 ~ 1 5 重量部である。

【0 0 3 9】

上記シート成形法を採用するにあたり、スラリー中にセラミック粉末を分散させる方法について特に制限はなく、ビーズミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカー、サンドミルなどの媒体型分散機を用いる方法や、固練り法、三本ロールを用いる方法など、種々の分散方法を用いることが可能である。なお、その際に分散剤として、カルボン酸基、マレイン酸基、スルホン酸基、リン酸基等を分子内に有するアニオン系分散剤を併用してもよく、とくに金属イオンを含有しないアニオン系分散剤の使用が好ましい。

【0 0 4 0】

セラミックグリーンシートの厚みは、その使用目的に応じて異なるため一概に規定することができないが、通常 1 ~ 3 0 0  $\mu m$  の範囲である。また、キャリアーフィルム上に形成された塗膜を乾燥する際の乾燥温度は、セラミックグリーンシートの厚みなどにより異なるため一概に規定することができないが、概ね 6 0

～200℃の範囲である。

#### 【0041】

本発明のビニルアセタール系重合体またはビニルアセタール系重合体組成物をバインダーとして用いることにより得られるセラミックグリーンシートは、各種電子部品、とりわけセラミックグリーンシート上に電極を形成し、積み重ねて圧着した後、電極とセラミックとを同時に焼成するという工程で作製されるチップタイプの積層型コンデンサー、およびICチップの回路基板などに好適に使用できる。

#### 【0042】

本発明のビニルアセタール系重合体は、セラミック成形用バインダーの他に安全合わせガラス用中間膜、メタル用プライマーなどにも使用できる。

#### 【0043】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。なお、以下の実施例および比較例において、「部」および「%」は特に断らない限り重量基準を意味する。

#### 【0044】

##### [PVAの分析方法]

PVAの分析は、特に断らない限りJIS-K6726に記載の方法にしたがって行った。

PVAの末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の量は、前述の方法にしたがって、500MHzのプロトンNMR測定装置（JEOL GX-500）を用いて求めた。

#### 【0045】

##### [ビニルアセタール系重合体の分析方法]

ビニルアセタール系重合体のアセタール化度は、DMSO-d<sub>6</sub>に溶解したサンプルを500MHzのプロトンNMR測定装置（JEOL GX-500）を用いて求めた。

#### 【0046】

## 合成例（PVAの合成）

攪拌機、還流管、およびディレー溶液の添加口を備えた6 Lのセパラブルフラスコに酢酸ビニル 2 8 0 0 g、メタノール 6 8 0 gを仕込み、6 0℃に昇温した後、3 0分間窒素ガスによるバブリングを行い系中を窒素置換した。連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸の5重量%メタノール溶液を調製し、これに窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。この溶液 5. 4 gを上記フラスコ内に添加した。フラスコの内温を6 0℃に調整した後、開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 2. 2 gをメタノール 2 0 gに溶解し、上記フラスコに添加して重合を開始した。重合中は重合温度を6 0℃に維持し、3-メルカプトプロピオン酸の5重量%メタノール溶液を連続的に添加して重合を実施した。5時間経過後、重合率が7 0%となったところで、フラスコを冷却して重合を停止した。なお、重合中に連続的に添加した3-メルカプトプロピオン酸の5重量%メタノール溶液の量は1 2 9. 3 gであった。次いで、重合により得られた反応液にメタノール蒸気を導入することで未反応の酢酸ビニル単量体を追い出し、ビニルエステル系重合体を5 0%含有するメタノール溶液を得た。

ビニルエステル系重合体を5 0%含有するメタノール溶液を用い、これに適量のメタノール、水酸化ナトリウム 1 0重量%を含有するメタノール溶液をこの順番で加え、4 0℃でけん化反応を開始した。なお、けん化開始時のビニルエステル系重合体の固形分濃度は3 5重量%であった。水酸化ナトリウムを含有するメタノール溶液の添加は攪拌下に行われ、水酸化ナトリウムの添加量はビニルエステル系重合体の酢酸ビニル単位に対するモル比で0. 0 1 5であった。水酸化ナトリウムを含有するメタノール溶液の添加を開始して約2分後に得られたゲル化物を粉碎器にて粉碎し、4 0℃で1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチルを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和が終了したことを確認した後、白色のPVA固体を濾別した。得られたPVA固体に5倍量のメタノールを加え室温で3時間放置するという操作でPVA固体を洗浄した。上記の洗浄操作を3回繰り返した後、遠心法により脱液したPVAを乾燥機に入れ、7 0℃で2日間放置して乾燥を行った。このようにして得られたPVA（PVA-1）の分析値を表1に示す。

また、これとは別に、上記のビニルエステル系重合体をけん化度 9 9 . 9 5 モル % 以上にけん化し、3 日間メタノールソックスレー抽出し十分に洗浄を行った後、9 0 °C で減圧下に 2 日間乾燥を行って分析用の P V A を作成した。溶媒として DMS O - d 6 を用いてプロトン NMR の測定を行い、硫黄原子に結合するメチレンに由来するピーク ( 2 . 6 p p m ) からイオン基の含有量を算出した結果、0 . 2 8 モル % であった。

反応条件を種々変化させることにより、各種の P V A ( P V A - 2 ~ P V A - 1 8 ) を合成した。各 P V A についてその分析値を表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

PVA 重合体	初期仕込み量			71-ド量 <sup>3)</sup> (g)	開始剤の 使用量(g)	重合率 (%)	重合時間 (hr)	NaOH (モル比)	PVAcの 濃度(%)	重合度	けん化度 (モル%)	スライド 末端 イオン基含有量 (モル%)
	VAc(g)	MeOH(g) <sup>1)</sup>	連鎖移動剤 <sup>2)</sup> /MeOH中の濃度									
PVA-1	2800	700	3-MPA / 5%	5.4	2.2	70	5.0	0.015	35	500	97.2	0.28
PVA-2	2800	700	3-MPA / 3%	4.7	1.7	65	5.0	0.015	30	850	97.8	0.18
PVA-3	2800	700	3-MPA / 15%	5.0	2.5	70	5.0	0.015	50	200	97.5	0.82
PVA-4	2800	700	3-MPA / 25%	7.7	3.0	70	5.0	0.015	60	80	96.9	2.18
PVA-5	2800	700	3-MPS / 7.4%	5.5	2.3	70	5.0	0.015	35	500	97.0	0.29
PVA-6	2800	700	3-MPP / 6.6%	5.3	2.2	70	5.0	0.015	35	500	96.8	0.30
PVA-7	2800	700	3-MPT / 8%	5.5	2.4	70	5.0	0.015	35	500	96.7	0.27
PVA-8	1750	1750	3-MPA / 3%	4.6	2.6	70	5.0	0.015	35	500	97.1	0.17
PVA-9	1400	2100	3-MPA / 1%	9.4	2.5	70	5.0	0.015	35	500	97.3	0.12
PVA-10	2800	700	3-MPA / 5%	5.4	2.2	70	5.0	0.05	35	500	99.5	0.28
PVA-11	2800	700	3-MPA / 5%	5.4	2.2	70	5.0	0.01	35	500	91.5	0.28
PVA-12	1050	2450	なし	なし	2.4	70	5.0	0.015	35	500	97.2	なし
PVA-13	1505	1995	なし	なし	1.9	65	5.0	0.015	30	850	97.6	なし
PVA-14	525	2975	なし	なし	2.6	70	5.0	0.015	50	200	97.3	なし
PVA-15	245	3255	なし	なし	2.5	70	5.0	0.015	60	80	96.5	なし
PVA-16	2800	700	3-MPA / 2%	4.4	1.3	60	5.0	0.015	30	1200	98.1	0.08
PVA-17	1855	1645	なし	なし	1.4	60	5.0	0.015	30	1200	98.2	なし
PVA-18	2800	700	3-MPA / 5%	5.4	2.2	70	5.0	0.004	35	500	75.3	0.28

1) 開始剤を溶解するのに用いたMeOHを含む

2) 3-MPA : 3-メカブトペンチン酸、3-MPS : 3-メカブトペンチン酸、3-MPP : 3-メカブトペンチン酸、3-MPT : 3-メカブトペンチン酸、3-MPT : 3-メカブトペンチン酸

3) 上記2)のMeOH溶液重量



## 実施例 1

## (ビニルアセタール系重合体の合成)

540 g の PVA (PVA-1) を水 6600 ml 中に投入し、攪拌下に 90℃ まで昇温して溶解させた後、30℃ まで冷却し、ブチルアルデヒド 276 g を添加して分散させた後 0℃ まで冷却し、20% 濃度の塩酸溶液 1090 ml を添加し、反応を開始した。塩酸溶液の添加が終了してから、その反応溶液を 3 時間かけて 30℃ にまで加温し、そしてこの温度を更に 2 時間維持した。析出した粒状物を濾別してこれを水で十分に洗浄し、中和させるために、10% 水酸化ナトリウム溶液 350 ml を得られた生成物の懸濁液に添加し、これを再び穏やかに加温した。さらに、水で洗浄することによって過剰のアルカリを除去した後、生成物を乾燥した。得られたビニルアセタール系重合体 (VAP-1) の分析値を表 2 に示す。なお、該ビニルアセタール系重合体を 90℃ で減圧下 2 日間乾燥した後、溶媒として DMSO-d<sub>6</sub> を用いてプロトン NMR の測定を行い、硫黄原子に結合するメチレンに由来するピーク (2.6 ppm) からイオン基の含有量を算出した結果、原料として用いた PVA-1 のそれと同量であった。

## (セラミックグリーンシートの作成)

セラミック粉体として平均粒径 0.2 μm のチタン酸バリウム粉体 100 部、ビニルアセタール系重合体 (VAP-1) 10 部、可塑剤としてジオクチルフタレート 3 部、および溶媒としてトルエン 60 部、イソプロパノール 60 部をジルコニア製ボール (直径 2 mm) 500 部と共に、16 時間ボールミルにより混合・解砕した後、減圧下で脱泡処理してセラミックスラリーを調製した。このセラミックスラリーをドクターブレード法により、離型用のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET フィルム) 上に塗布し、105℃ で 5 分間乾燥後、PET フィルムから離型することで厚み 5 μm のセラミックグリーンシートを得た。

## (セラミックグリーンシート表面の観察)

光学顕微鏡を用いて、セラミックグリーンシートの表面を観察し、下記の基準で判定した。結果を表 2 に示す。

A : ボイドや凝集粒子による凹凸がなく均質である。

B : ボイドはないものの、凝集粒子による凹凸が認められる。



C：ボイドと、凝集粒子による凹凸が共に認められる。

(セラミックグリーンシートの強度)

セラミックグリーンシートを 4 0 mm×1 0 0 mm に打ち抜き、島津製オートグラフ DCS-1 0 0 にてグリーンシートのタフネスを測定した (チャック間隔：3 0 mm、引張速度：1 0 mm/min、測定温度 2 0℃)。なお、1 つのサンプルについて 5 回測定を行った平均値をタフネス値とし、比較例 1 において得られたタフネス値を 1. 0 としたときの比率 (倍) を求めた。結果を表 2 に示す。

#### 【0 0 4 9】

##### 実施例 2 ～ 1 0

表 1 に示す重合度が 5 0 0 の PVA (PVA-1 および PVA-5 ～ PVA-1 1) を用い、実施例 1 と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成した。次いで、実施例 1 と同様にしてセラミックグリーンシートを作成し、セラミックグリーンシートの表面を観察し、さらにシートの強度を求めた。その結果を表 2 に示す。

#### 【0 0 5 0】

##### 比較例 1 ～ 4

表 1 に示す重合度が 5 0 0 の PVA (PVA-1、PVA-1 2 および PVA-1 8) を用い、実施例 1 と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成した。次いで、実施例 1 と同様にしてセラミックグリーンシートを作成し、セラミックグリーンシートの表面を観察し、さらにシートの強度を求めた。その結果を表 2 に示す。

#### 【0 0 5 1】

【表 2】

	PVA 重合体	アジドの 種類	アジド添加量 (g)	アセチル化度 (mol%)	ビニルアセチル系 重合体	グリーンシートの 表面状態	グリーンシートの 強度
実施例 1	PVA-1	ブチルアジド	290	69.2	VAP-1	A	2.2
実施例 2	PVA-5	ブチルアジド	289	69.1	VAP-2	A	1.9
実施例 3	PVA-6	ブチルアジド	285	68.5	VAP-3	B	1.4
実施例 4	PVA-7	ブチルアジド	284	68.6	VAP-4	B	1.3
実施例 5	PVA-8	ブチルアジド	295	70.8	VAP-5	A	1.9
実施例 6	PVA-9	ブチルアジド	299	71.2	VAP-6	B	1.6
実施例 7	PVA-10	ブチルアジド	286	65.4	VAP-7	A	1.8
実施例 8	PVA-11	ブチルアジド	244	65.2	VAP-8	A	1.7
実施例 9	PVA-1	ブチルアジド	226	67.1	VAP-9	A	1.5
実施例 10	PVA-1	ブチルアジド	237	56.5	VAP-10	A	1.6
比較例 1	PVA-12	ブチルアジド	291	69.5	VAP-11	C	1.0
比較例 2	PVA-18	ブチルアジド	186	69.1	VAP-12	B	1.0
比較例 3	PVA-12	ブチルアジド	227	67.5	VAP-13	C	0.8
比較例 4	PVA-1	ブチルアジド	173	41.2	VAP-14	A	0.9

1) 比較例 1のグリーンシートの強度を1.0としたときの比率(倍)

## 【0052】

## 実施例 11 および比較例 5

表 1 に示す重合度が 850 の PVA (PVA-2 および PVA-13) を用い、実施例 1 と同様の方法でビニルアセチル系重合体を合成した。次いで、実施例 1 と同様にしてセラミックグリーンシートを作成し、セラミックグリーンシートの表面を観察し、さらにシートの強度を求めた。その結果を表 3 に示す。

## 【0053】

【表 3】

	PVA 重合体	アジドの 種類	アジド添加量 (g)	アセチル化度 (mol%)	ビニルアセチル系 重合体	グリーンシートの 表面状態	グリーンシートの 強度
実施例 11	PVA-2	ブチルアジド	282	66.6	VAP-15	B	1.4
比較例 5	PVA-13	ブチルアジド	280	66.3	VAP-16	C	1.0

1) 比較例 5のグリーンシートの強度を1.0としたときの比率(倍)

## 【0054】

## 実施例 12 および比較例 6

表 1 に示した重合度が 200 の PVA (PVA-3 および PVA-14) を用い、実施例 1 と同様の方法でビニルアセチル系重合体を合成した。次いで、実施例 1 と同様にしてセラミックグリーンシートを作成し、セラミックグリーンシ

ートの表面を観察し、さらにシートの強度を求めた。その結果を表4に示す。

# 【0055】

【表4】

	PVA 重合体	アルデヒド の種類	アルデヒド 添加量 (g)	アセチル化度 (モル%)	ビニルアセチル系 重合体	グリーンシートの 表面状態	グリーンシートの 強度
実施例 12	PVA-3	ブチルアルデヒド	293	69.5	VAP-17	A	2.3
比較例 6	PVA-14	ブチルアルデヒド	290	69.2	VAP-18	C	1.0

1) 比較例 6のグリーンシートの強度を1.0としたときの比率(倍)

# 【0056】

比較例 7 および 8

表1に示した重合度が1200のPVA（PVA-16およびPVA-17）を用い、実施例1と同様の方法でビニルアセチル系重合体を合成した。次いで、実施例1と同様にしてセラミックグリーンシートを作成し、セラミックグリーンシートの表面を観察し、さらにシートの強度を求めた。その結果を表5に示す。

# 【0057】

【表5】

	PVA 重合体	アルデヒド の種類	アルデヒド 添加量 (g)	アセチル化度 (モル%)	ビニルアセチル系 重合体	グリーンシートの 表面状態	グリーンシートの 強度
比較例 7	PVA-16	ブチルアルデヒド	296	69.5	VAP-19	B	1.0
比較例 8	PVA-17	ブチルアルデヒド	295	69.2	VAP-20	C	1.0

1) 比較例 8のグリーンシートの強度を1.0としたときの比率(倍)

# 【0058】

実施例 12～14 および比較例 9

表1に示す重合度が80および850のPVA（PVA-2、PVA-4、PVA-13およびPVA-15）から2種類を選択し、これを平均重合度が500となる割合で混合して用いた以外は、実施例1と同様の方法でビニルアセチル系重合体を合成した。次いで、実施例1と同様にしてセラミックグリーンシートを作成し、セラミックグリーンシートの表面を観察し、さらにシートの強度を求めた。その結果を表6に示す。

# 【0059】

【表 6】

	PVA 重合体	アルデヒド の種類	アルデヒド 添加量 (g)	アセタール化度 (mol%)	ビニルアルコール系 重合体	グリーンシートの 表面状態	グリーンシートの 強度
実施例 12	PVA-2/PVA-4 =63.5/36.5	ブチルアルデヒド	289	68.5	VAP-21	A	2.4
実施例 13	PVA-4/PVA-13 =36.5/63.5	ブチルアルデヒド	283	67.5	VAP-22	A	2.3
実施例 14	PVA-2/PVA-15 =63.5/36.5	ブチルアルデヒド	286	68.2	VAP-23	B	1.5
比較例 9	PVA-13/PVA-15 =63.5/36.5	ブチルアルデヒド	288	68.7	VAP-24	C	1.0

1) 比較例 9のグリーンシートの強度を1.0としたときの比率(倍)

## 【0060】

実施例 15～17および比較例 10

表 1 に示す重合度が 200 および 850 の PVA (PVA-2、PVA-3、PVA-13 および PVA-14) から 2 種類を選択し、これを平均重合度が 500 となる割合で混合して用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でビニルアルコール系重合体を合成した。次いで、実施例 1 と同様にしてセラミックグリーンシートを作成し、セラミックグリーンシートの表面を観察し、さらにシートの強度を求めた。その結果を表 7 に示す。

## 【0061】

【表 7】

	PVA 重合体	アルデヒド の種類	アルデヒド 添加量 (g)	アセタール化度 (mol%)	ビニルアルコール系 重合体	グリーンシートの 表面状態	グリーンシートの 強度
実施例 15	PVA-2/PVA-3 =52.7/47.3	ブチルアルデヒド	290	68.5	VAP-25	A	2.2
実施例 16	PVA-3/PVA-13 =47.3/52.7	ブチルアルデヒド	287	68.0	VAP-26	A	2.3
実施例 17	PVA-2/PVA-14 =52.7/47.3	ブチルアルデヒド	288	68.3	VAP-27	B	1.5
比較例 10	PVA-13/PVA-14 =52.7/47.3	ブチルアルデヒド	288	68.4	VAP-28	C	1.0

1) 比較例 10のグリーンシートの強度を1.0としたときの比率(倍)

## 【0062】

表 2～表 7 の結果から、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が 30～1000、けん化度が 80.0～99.99 モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が 45～80 モル

%のビニルアセタール系重合体をバインダーとして用い、セラミック粉体を成形して得られるセラミックグリーンシート（実施例 1 ～ 1 7）は、これらの条件を満たさないビニルアセタール系重合体をバインダーとして用いた場合に得られるセラミックグリーンシート（比較例 1 ～ 1 0）と比較して、セラミックグリーンシートの表面の状態が均質で、グリーンシートの強度（タフネス）が大きいことが分かる。

### 【 0 0 6 3 】

#### 【発明の効果】

末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有するビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより得られる、ビニルアセタール系重合体はこれをセラミック成形用バインダーとして用いることにより、従来のビニルアセタール系重合体をセラミック成形用バインダーとして用いた場合と比較して、表面の状態が均質でシート強度が高く、薄膜化への対応が可能なセラミックグリーンシートを製造することができる。セラミックグリーンシートの薄膜化は、特に近年望まれている電気・電子部品の小型化・高性能化に有用であることから、本発明に係るセラミック成形用バインダーは、小型で大容量のセラミック積層コンデンサーや I C チップ用のセラミック電子回路基板などを製造する際の成形用バインダーとして特に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有するビニルアルコール系重合体を原料とした新規なビニルアセタール系重合体を提供する。さらに、従来のビニルアセタール系重合体と比較して、均質でシート強度が高く、薄膜化が可能なセラミックグリーンシートの製造を可能にするセラミック成形用バインダーを提供する。

【解決手段】 末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が30～1000、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体により上記課題が解決される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 1 4 0 9 5
受付番号	5 0 2 0 1 0 8 2 1 4 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 7 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 7月23日

次頁無



特願 2 0 0 2 - 2 1 4 0 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 8 5 ]

- |          |                     |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 9 日   |
| [変更理由]   | 新規登録                |
| 住 所      | 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 |
| 氏 名      | 株式会社クラレ             |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 4 月 2 2 日 |
| [変更理由]   | 名称変更                |
|          | 住所変更                |
| 住 所      | 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 |
| 氏 名      | 株式会社クラレ             |